

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120389

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 21/12				
21/00	J			

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-284429	(71) 出願人	000107538 スカイアルミニウム株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月24日	(72) 発明者	竹野 親二 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内
		(72) 発明者	柿本 信行 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 武久

(54) 【発明の名称】 耐粒界腐食性に優れたA1-Cu系アルミニウム合金およびそれを用いたブレージングシート

(57) 【要約】

【目的】 ブレージングシートあるいは自動車用ボディシート等に使用されるA1-Cu系合金として、耐粒界腐食性に優れたものを提供する。またそれを芯材として用いたブレージングシートを提供する。

【構成】 請求項1：Cu1.5%を越え7.0%以下、Bi0.01~0.5%を含有し、残部が実質的にAlよりなるAl-Cu系合金。請求項2：さらにMg、Ti、Mn、Cr、Zr、Vの1種以上を添加した。請求項3：Cu0.1~1.5%、Bi0.01~0.5%を含有し、残部が実質的にAlよりなるブレージング用Al-Cu系合金。請求項4：請求項3のブレージング用合金において、さらにTi、Mn、Cr、Zr、Vの1種以上を添加した。請求項5：さらにMgを添加するとともにSi量を規制した。請求項6：Biの粒径を1~20μm、密度を40~2000個/mm²とした。請求項7：上記の各Al-Cu系合金を芯材とし、皮材としてAl-Si系、Al-Si-Mg系、Al-Si-Mg-Bi系のろう材を用いてブレージングシートを構成した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cuを1.5%（重量%、以下同じ）を越え7.0%以下、Biを0.01~0.5%含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたAl-Cu系アルミニウム合金。

【請求項2】 請求項1に記載のAl-Cu系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにMg0.1~2.0%、Ti0.05~0.3%、Mn0.1~1.5%、Cr0.05~0.4%、Zr0.05~0.4%、V0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたAl-Cu系アルミニウム合金。

【請求項3】 Cuを0.1~1.5%、Biを0.01~0.5%含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたブレージング用Al-Cu系アルミニウム合金。

【請求項4】 請求項3に記載のAl-Cu系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにTi0.05~0.3%、Mn0.1%以上0.5%未満、Cr0.05~0.4%、Zr0.05~0.4%、V0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたブレージング用Al-Cu系アルミニウム合金。

【請求項5】 請求項3もしくは請求項4に記載のAl-Cu系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにMg0.1~1.0%を含有し、かつSiが0.2%未満に規制され、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたブレージング用Al-Cu系アルミニウム合金。

【請求項6】 請求項1~請求項5のいずれかに記載のAl-Cu系アルミニウム合金において、合金中に粒径1~20 μ mの金属Biが40~2000個/mm²の密度で分散していることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたAl-Cu系アルミニウム合金。

【請求項7】 請求項3~請求項6のいずれかに記載のAl-Cu系合金が芯材とされ、その芯材の両面もしくは片面に、Al-Si系合金もしくはAl-Si-Mg系合金またはAl-Si-Mg-Bi系合金からなるろう材が皮材として形成されていることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたブレージングシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明はブレージング（ろう付け）の用途や自動車のボディシートなどの構造材の用途に使用されるAl-Cu系アルミニウム合金に関するものであり、特に耐粒界腐食性に優れたAl-Cu系合金と、それを芯材として用いたブレージングシートに関す

るものである。

【0002】

【従来の技術】周知のように自動車のクーラーのドローンカップ型エバポレータなどの熱交換器においては、水等の温度媒体（作動流体）が流通する管体板に、アルミニウム合金製のフィン材をろう付けするのが通常であるが、この場合の管体板材にはブレージングシート、すなわちアルミニウム合金芯材の両面もしくは片面にアルミニウム合金ろう材からなる皮材を予め被着させた合せ板を用いる。そしてこのような管体板材用のブレージングシートの芯材のアルミニウム合金としては、Al-0.5%Cu合金を使用することがある。またAl-Cu系合金は、裸材あるいはクラッド材として自動車のボディシート、その他車輦、船舶、航空機などの構造材や各種機械部品などに使用されることも多い。

【0003】ところで自動車等に使用される熱交換器としては軽量化が強く要請され、またコスト低減の要求も強く、そこで熱交換器に使用されるブレージングシートの芯材としても薄肉化が求められるようになり、そこでブレージングシート芯材については、薄肉化しても十分な高い耐久性・信頼性が確保されるように高強度化が強く求められている。また自動車のボディシート等の用途においても、同様に軽量化、コスト低減の要請から薄肉化が求められ、そのためより一層の高強度化が強く要請されている。しかしながら、一般にAl-Cu系合金においては、高強度化を図ろうとすれば、耐食性、特に耐粒界腐食性が低下するという問題が生じるのが通常である。

【0004】ブレージングシート芯材等に使用されるアルミニウム合金について、耐食性を高めるための手法としては、従来から、

A：防食のための表面処理を行なう、

B：ブレージングシートの芯材として用いる場合、その芯材の電位をろう材に対し50~100mV程度貴にして、ろう材を犠牲陽極材として作用させることにより芯材を防食する、

C：上記AおよびBの手法を組合せる、などの手法が実用化されもしくは提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のような従来の耐食性向上のためのA~Cに述べたような手法では、一般的な耐食性は確かに若干は向上するが、耐粒界腐食性そのものを制御して、耐食性のうちでも特に粒界腐食性を確実に向上させるには至っていないのが実情である。また前述のAもしくはCのように表面処理による防食を期待する手法では、工程数が増加して製造コストの増大を招く問題があり、一方BもしくはCのように犠牲防食による場合、電位の制御のために成分組成が制約され、他の特性を犠牲にせざるを得ない場合も多いという問題もあった。

【0006】この発明は以上の事情を背景としてなされたもので、ブレージングシートの芯材や自動車のボディシート等の構造材、機械部品等として使用されるAl-Cu系合金について、耐食性のうちでも特に耐粒界腐食性を確かかつ充分に向上させることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】前述のような課題を解決するべく本願発明者等が鋭意実験・検討を重ねた結果、Al-Cu系合金に少量のBiを添加することによって、耐粒界腐食性を確かかつ充分に向上させ得ることを

見出し、この発明をなすに至った。
【0008】具体的には、請求項1の発明のAl-Cu系アルミニウム合金は、Cuを1.5%（重量%、以下同じ）を越え7.0%以下、Biを0.01~0.5%含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0009】また請求項2の発明のAl-Cu系アルミニウム合金は、請求項1に記載のAl-Cu系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにMg0.1~2.0%、Ti0.05~0.3%、Mn0.1~1.5%、Cr0.05~0.4%、Zr0.05~0.4%、V0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0010】さらに請求項3の発明のブレージング用Al-Cu系アルミニウム合金は、Cuを0.1~1.5%、Biを0.01~0.5%含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0011】そしてまた請求項4の発明のブレージング用Al-Cu系アルミニウム合金は、請求項3に記載のAl-Cu系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにTi0.05~0.3%、Mn0.1%以上0.5%未満、Cr0.05~0.4%、Zr0.05~0.4%、V0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0012】また請求項5の発明のブレージング用Al-Cu系アルミニウム合金は、請求項3もしくは請求項4に記載のAl-Cu系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにMg0.1~1.0%を含有し、かつSiが0.2%未満に規制され、残部がAlおよび不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0013】さらに請求項6の発明のAl-Cu系アルミニウム合金は、請求項1~請求項5のいずれかに記載のAl-Cu系アルミニウム合金において、合金中に粒径1~20 μ mの金属Biが40~2000個/mm²の密度で分散していることを特徴とするものである。

【0014】一方請求項7の発明は、上述のようなAl-Cu系合金を用いたブレージングシートについての

のである。すなわち、請求項7の発明のブレージングシートは、請求項3~請求項6のいずれかに記載のAl-Cu系合金が芯材とされ、その芯材の両面もしくは片面に、Al-Si系合金もしくはAl-Si-Mg系合金またはAl-Si-Mg-Bi系合金からなるろう材が皮材として形成されていることを特徴とするものである。

【0015】

【作用】請求項1~請求項2の各発明のAl-Cu系アルミニウム合金、請求項3~請求項6の各発明のブレージング用Al-Cu系アルミニウム合金、および請求項7の発明のブレージングシートにおける芯材のAl-Cu系アルミニウム合金においては、いずれも少量のBi（ビスマス）を積極添加しており、このBiの添加によって耐粒界腐食性の確かかつ充分な向上を図ることができた。

【0016】このようにBiの添加によって耐粒界腐食性が向上する理由は、完全には解明されていないが、Biの析出分散効果によるものと考えられる。

【0017】すなわち、一般にAl-Cu系のアルミニウム合金においては、ろう付け加熱後の冷却過程あるいは合金材製造過程における熱処理後の冷却過程では、金属間化合物であるCuAl₂が析出し、かつその析出位置は線状の粒界に限られるため、析出物が連続化しやすい。一方粒界の析出物近傍では、Cuの析出によってCuの欠乏相が出現し、この欠乏相では、その周囲のCuが相対的に多量に固溶したAl地と比較して電位的に卑となり、そのためCu欠乏相である粒界の析出物付近が電気化学的に優先的に腐食され、連続化した粒界腐食に至るものと考えられる。

【0018】これに対しこの発明で添加しているBiは、Alに対する固溶限が著しく低いため、鑄造凝固時に金属Biとして晶出し、かつその後の圧延板中において金属Biの位置は特に粒界に限られず、Al地に広く分散して存在する。またBiはその融点が約271℃と、Alに比べてかなり低い融点を有するため、ろう付け加熱時や熱処理時あるいはその後の冷却過程の高温段階では、Biは点状の独立した液体で分散していることになる。そしてろう付け後や熱処理後の冷却過程における金属間化合物CuAl₂の析出時には、そのCuAl₂は、粒界の部分よりもむしろ全体的に点状に分散した液体のBiの部位に優先的に析出しやすくなる。そのためCuAl₂析出物は、Al地中に全体的に分散することになり、その結果、粒界に沿っての連続的な腐食も生じにくくなり、耐粒界腐食性が向上するものと考えられる。

【0019】さらにこの発明における合金成分元素の限定理由について述べる。

【0020】Cu:Cuはこの発明で対象とする系の合金で基本となる合金元素であり、強度を高める効果を有

すると同時に、電位を高めてブレイジング用の材料として耐食性を向上させる効果を有する。Cu量が0.1%未満ではブレイジング用として電位を高める効果が十分に発揮されず、また1.5%以下では一般的な構造材等の用途として強度が不足する。一方Cu量が1.5%を越えれば、融点が低くなるためブレイジング用としてろう付け性が低下し、さらに7.0%を越えれば一般的な構造材等の用途において自己耐食性および成形性が低下する。したがって一般的な構造材の用途を主目的としている請求項1、請求項2の発明の場合はCu量を1.5%越え7.0%以下の範囲内とし、ブレイジングシート用芯材などブレイジング用の用途を対象とする請求項3～請求項5、請求項7の発明の場合にはCu量を0.1～1.5%の範囲内とした。

【0021】Bi: Biは前述のように耐粒界腐食性を向上させるに有効である。Bi量が0.01%未満ではその効果が十分に発揮されず、一方0.5%を越えて多量にBiを添加しても耐粒界腐食性向上効果は飽和し、経済的に無駄となるだけであるから、Bi量は0.01～0.5%の範囲内とした。

【0022】Mg, Ti, Mn, Cr, Zr, V: これらの元素はいずれも強度の向上に寄与するから、一般的な構造材の用途を主目的とする請求項2の発明のAl-Cu系合金において、Mg, Ti, Mn, Cr, Zr, Vのうちのいずれか1種または2種以上を添加することとし、またブレイジング用を対象とする請求項4の発明のAl-Cu系合金において、Ti, Mn, Cr, Zr, Vのうちの1種以上を添加することとし、さらに同じくブレイジング用を対象とする請求項5の発明のAl-Cu系合金においてMgを添加することとした。これらのうち、Mgは強度を高めるために有効であるが、その添加量が0.1%未満では強度向上の効果が十分に発揮されず、一方Mg添加量が1.0%を越えればろう付け時におけるろうの浸み込み感受性が高くなり、さらに2.0%を越えれば成形性が低下する。したがって主に一般的な構造材の用途を考慮している請求項2の発明の場合はMg量を0.1～2.0%の範囲内とし、またブレイジング用を用途とする請求項5の発明の場合はMg量を0.1～1.0%の範囲内とした。またTiは結晶粒の微細化を通じて強度の向上に寄与すると同時に、腐食形態をピット状から層状に変化させ、これにより最大腐食深さを小さくして耐食性を向上させるに寄与するが、その添加量が0.05%未満ではこれらの効果が十分に発揮されず、一方0.3%を越えればこれらの効果が飽和し、経済的に無駄となるだけであるから、Tiの添加量は0.05～0.3%の範囲内とした。またMnは固溶により強度を高めるに寄与するが、Mn量が0.1%未満ではその効果が十分に得られず、一方Mn量が0.5%以上となれば、Cuとの共存下ではブレイジング時の低歪加工部へのろうの浸み込み性が増してろう付け性

が低下し、さらにMn量が1.5%を越えれば成形性を劣化させる。そこで一般的な構造材を主用途とする請求項2の発明のAl-Cu系合金の場合はMn量を0.1～1.5%の範囲内とし、一方ブレイジング用を対象とする請求項4の発明のAl-Cu系合金の場合はMn量を0.1%以上0.5%未満とした。さらにCr, Zr, Vは、固溶により強度を高めるに寄与するが、いずれもその添加量が0.05%未満ではその効果が十分に発揮されず、一方0.4%を越えれば巨大晶出物を形成して成形性を劣化させるから、Cr, Zr, Vの添加量はいずれも0.05～0.4%の範囲内とした。

【0023】Si: Siは通常のAl合金において不可避の不純物として含有され、通常は0.7%程度までは許容されるが、SiがMgと共存する場合、SiはMg₂Si化合物を形成し、その化合物が耐粒界腐食性を低下させる。そこでMgと共存する場合、すなわち請求項5の発明のAl-Cu系合金の場合には、Si量を0.2%未満に規制することとした。

【0024】以上のほか、不純物としてはFeが含有されるのが通常であり、Fe量は可及的に少ないことが望まれるが、0.7%程度までは許容される。

【0025】さらに耐粒界腐食性の効果を十分に発揮させるためには、Al地中に分散するBiの粒径、密度も重要であり、これを請求項6において規定した。合金中のBiの粒径(粒子の形状を円形に置き換えた場合の直径換算)が1μm未満、Bi含有密度が40個/mm²未満では、Biによる耐粒界腐食性向上効果が十分に得られず、一方Biの粒径が20μmを越えたりまたBiの分布密度が2000個/mm²を越えれば、Biによる耐粒界腐食性向上効果が飽和するから、Biの粒径は1～20μmの範囲内、Biの分布密度は40～2000個/mm²の範囲内とした。

【0026】なおBiの粒径および分布密度を上述のように制御することは、Biの添加量の調整のみならず、鋳造法、鋳造条件を適切に選択、調整することによって可能である。ここで、鋳造法、鋳造条件は特に限定されないが、例えばDC鋳造法(半連続鋳造法)であれば凝固速度10cm/分程度が好ましい。

【0027】なおまた、この発明のAl-Cu系合金の製造にあたって、鋳造以外のプロセスおよびその条件は、常法に従って定めれば良い。

【0028】さらに請求項7の発明においては、上述のようなAl-Cu系合金を芯材とし、その片面もしくは両面に皮材としてろう材をクラッドしたブレイジングシートを提供している。このろう材としては、Al-Si系合金、Al-Si-Mg系合金、またはAl-Si-Mg-Bi系合金が使用される。具体的には例えば通常のろう材用合金である4003合金、4004合金、4104合金、4005合金、4N04合金、4045合金、4343合金、4145合金、4047合金等が使

用されるが、これらに限定されるものではない。またろう材（皮材）のクラッド率は片面当り5～20％程度が通常であるが、特にこの範囲内に限定されるものではない。

【0029】さらにこの発明のAl-Cu系アルミニウム合金を用いてのろう付け方法としては、真空ろう付け、フラックスろう付け、非腐食性フラックスろう付け等が適用されるが、特にこれらに限定されるものではなく、いずれのろう付け法の場合にもこの発明の効果を十分に発揮させることができる。

【0030】

【実施例】

実施例1

表1の合金No. 1～No. 6に示す合金を常法に従って溶製し、DC鋳造法によって凝固速度約10cm/分で鋳造し、鋳塊を得た。各鋳塊について、面削、均質化処理を行なった後、常法に従って熱間圧延し、さらに冷間圧延を行ない焼鈍を加えて、板厚0.6mmの合金板を得た。その後溶体化処理(550℃×180sec加*

表 1

区分	合金No.	化 学 成 分 (重量%)								
		Cu	Bi	Mg	Mn	Ti	Cr	Zr	V	Al
本 発 明 例	1	4.1	0.10	—	—	—	—	—	—	残
	2	6.3	0.02	—	—	0.08	0.10	—	—	残
	3	4.2	0.42	0.80	0.81	0.12	—	—	0.10	残
	4	4.2	0.11	0.80	—	0.21	—	0.10	—	残
比 較 例	5	4.2	—	—	—	—	—	—	—	残
	6	4.2	—	—	0.82	—	—	—	—	残

【0034】

【表2】

表 2

区分	合金No.	粒界腐食長さ (mm)	Biの分布	
			分布密度 (個/mm ²)	サイズ (μm)
本 発 明 例	1	0.62	300	2～8
	2	0.41	95	1～4
	3	0.72	1200	4～15
	4	0.41	300	2～8
比 較 例	5	4.56	—	—
	6	5.00	—	—

【0035】実施例2

ブレージングシートの芯材用として表3に示した各合金※50

*熱後冷却)を行ない、さらに自然時効を行ない、腐食試験用試料を得た。

【0031】上記の各腐食試験用試料について、AlCl₃水溶液中(pH=3)で定電流(1mA/cm²)によるアノード溶解を行ない、その後断面観察により粒界腐食の発生程度を観察評価した。その評価は最大腐食部断面での3mm²当りの粒界腐食長さの総計で行なった。その結果を表2中に示す。また各合金板の腐食試験前におけるBiの分布密度、サイズを断面のミクロ観察(×500倍)により調べたので、その結果も表2中に示す。なおBiの分布密度は3断面の平均値を示し、サイズは3断面すべての最小値と最大値で示した。

【0032】表2から明らかなように、実施例1におけるBiを添加した本発明例の合金板ではいずれも粒界腐食長さがBiを添加していない比較例の合金板と比較して格段に短く、耐粒界腐食性が優れていることが確認された。

【0033】

【表1】

※No. 7～No. 14を、ろう材（皮材）用としてJIS A4004合金を、それぞれ実施例1と同様に溶解鋳造して鋳塊を得た。これら鋳塊を面削、均質化処理を行なった後、芯材用合金は板厚40mmに、ろう材は板厚5mmにそれぞれ熱間圧延した。次に上記の芯材用合金板の両面にろう材をそれぞれ重ね合わせ、熱間圧延にてクラッドした後、冷間圧延を行ない、焼鈍を加えて板厚0.6mmの両面クラッドブレージングシートを製造した。その後、真空ろう付け(加熱条件605℃×180sec、真空度5×10⁻³Pa)によりろう付け加熱を行ない、腐食試験用試料を得、実施例1と同様に腐食試験を行なった。そしてろう材をエッチング除去して実施例1と同様にして芯材の粒界腐食を観察評価した。その結果を表4中に示す。また各ブレージングシート芯材の腐食試験前におけるBiの分布密度、サイズを断面のミクロ観察により調べたので、その結果も表4中に示す。

【0036】表4から明らかなように、ブレージングシ

ートとした実施例2の場合においても、本発明例の芯材用のA1-Cu系合金は耐粒界腐食性が著しく優れていることが確認された。

*【0037】

【表3】

*

表 3

区分	合金No	化 学 成 分 (重量%)									
		Cu	Bi	Mg	Mn	Ti	Cr	Zr	V	Si	Al
本 発 明 例	7	0.30	0.10	—	—	—	—	—	—	0.42	残
	8	0.51	0.02	—	—	0.08	0.11	0.10	—	0.42	残
	9	0.82	0.41	—	0.81	0.12	—	—	0.10	0.42	残
	10	0.51	0.10	0.20	—	—	—	—	—	0.12	残
	11	0.51	0.10	0.20	0.80	0.12	—	—	0.10	0.12	残
	12	0.51	0.10	0.20	—	0.12	0.12	0.12	—	0.12	残
比 較 例	13	0.51	—	0.21	—	—	—	—	0.11	0.42	残
	14	0.51	—	—	0.81	—	—	0.10	—	0.42	残

【0038】

【表4】

表 4

区 分	合 金 No	粒界腐食長さ (mm)	Biの分布	
			分布密度 (個/mm ²)	サイズ (μm)
本 発 明 例	7	0.05	300	2
	8	0.06	60	1
	9	0.08	1200	4
	10	0.04	300	2
	11	0.06	300	2
	12	0.05	300	2
比 較 例	13	1.00	0	—
	14	1.20	0	—

【0039】

20※【発明の効果】請求項1、請求項3、請求項6の発明のA1-Cu系アルミニウム合金は、従来のA1-Cu系合金と比較して耐粒界腐食性が著しく優れており、そのため熱交換器や自動車用ボディシート等に使用すればその耐久性、信頼性を向上させることができ、また十分な耐粒界腐食性を確保しつつ高強度化を達成できるため、熱交換器や自動車用ボディシート等に使用するにあたって薄肉化を図り、熱交換器や自動車等の軽量化、コスト低減を図ることができる。

【0040】また請求項2、請求項4、請求項5の発明のA1-Cu系合金は、前記同様に耐粒界腐食性が優れると同時に、高強度化も達成され、そのため熱交換器のフィン材あるいは自動車のボディシート等における薄肉化を実現して、熱交換器や自動車等の軽量化、コスト低減を実際に図ることができる。

【0041】そしてまた請求項7の発明のブレージングシートは、前述のような耐粒界腐食性に著しく優れたA1-Cu系アルミニウム合金を芯材として用いているため、ブレージングシート全体としてその耐食性を従来よりも格段に高めることができる。

※